

Yeast와 입상활성탄을 이용한 미생물반응기의 휘발성유기화합물 분해 특성

남궁형규 · 신승규 · Zubair Ahmed* · 송지현[†]
세종대학교 토목환경공학과 · *한림대학교 환경생명공학과

(2008년 8월 11일 접수, 2008년 12월 2일 채택)

The Removal of Toluene by a Granular Activated Carbon Bioreactor using Yeast

Hyeong-Kyu Namgung · Seung-Kyu Shin · Zubair Ahmed* · JiHyeon Song[†]

Department of Civil and Environmental Engineering, Sejong University
*Department of Environmental and Biotechnology Engineering, Hallym University

ABSTRACT : A liquid culture of yeast “*Candida tropicalis*” was used in a fluidized bioreactor to achieve high removal efficiencies of volatile organic compounds (VOCs). In this study, granular activated carbon (GAC) was used as a fluidized material to improve adsorptive capacity as well as mass transfer of gaseous toluene, the model VOC. The GAC fluidized bioreactor demonstrated toluene removal efficiencies ranging from 50 to 80%, when inlet toluene loading varied in a range between 13.1 and 37.4 g/m³-hr. The maximum elimination capacity determined in the GAC fluidized bioreactor was 172 g/m³-hr at a toluene loading of 291 g/m³-hr. Transient loading experiments revealed that the removal efficiency was remained unchanged during an increased loading period, and toluene introduced to the bioreactor was first adsorbed to GAC and then slowly desorbed and became available to the yeast culture. Hence the fluidized GAC helped to achieve an improved mass transfer between the gas and liquid phases, resulting in high toluene removal capacity. Consequently, the GAC fluidized bioreactor using *C. tropicalis* can be successfully applied for the removal of VOCs, and is a feasible alternative over conventional processes such as packed-bed biofilters.

Key Words : GAC, Yeast, *Candida tropicalis*, VOCs, Fluidized Bioreactor

요약 : 본 연구는 yeast의 한 종류인 *Candida tropicalis* 배양액을 유동상 반응기 형태로 운전하여 대표적인 휘발성유기화합물인 톨루엔의 제거효율을 향상시키기 위해 수행되었으며, 톨루엔 흡착과 물질전달 능력을 동시에 향상시키기 위해서 생물반응기의 유동상 물질로는 입상활성탄(GAC)을 사용하였다. 효모를 적용한 GAC 유동상반응기는 유입 톨루엔 부하 13.1~37.4 g/m³-hr 범위에서 50~80%의 처리효율을 나타내었다. 또한 톨루엔 유입부하 291 g/m³-hr 조건에서 최대분해능 172 g/m³-hr를 얻어, 본 연구의 GAC 유동상반응기가 안정적이면서도 높은 처리효율을 나타낼 수 있음을 확인하였다. 충격부하 실험에서는 유입농도의 갑작스런 변화에도 일정하게 처리효율을 유지함으로써, 유입농도의 변화에도 안정적인 반응기 운전이 가능하다는 것을 알 수 있다. 최대분해능 실험 결과 유입농도가 2배 이상 증가하였으나 처리효율은 일정하게 유지되었으며, 유입된 톨루엔이 GAC에 먼저 흡착된 후 천천히 탈착되어 효모에 의해 분해됨을 확인하였다. 따라서 유동상으로 투입된 GAC가 톨루엔의 물질전달을 향상시켜 미생물반응기의 전체 처리효율을 증가시켰다.

주제어 : 활성탄, 효모, *Candida tropicalis*, 휘발성유기화합물, 유동상 생물반응기

1. 서론

휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds, VOCs)은 대도시의 광화학 대기오염의 원인물질로서, 대부분 악취물질로 분류되며 신경계 독성물질로도 작용한다.^{1,2)} 최근 VOCs의 유해성과 악취 유발이 사회적인 문제가 되면서 국외 및 국내에서 엄격한 규제가 시행되고 있다. 대표적인 VOCs인 톨루엔은 대부분의 선진국에서 유해대기오염물질(HAPs, hazardous air pollutants)로 분류되어 있으며, 그에 따라 유기용제를 사용하는 대다수의 사업장에는 배출가스에 포함된 톨루엔을 규제수준 이하로 저감하기 위한 처리기술이

적용되어야만 한다.

기상으로 배출되는 VOCs를 제거하기 위한 여러 저감기술 중에서 미생물을 이용한 생물학적 처리방법들은 운전이 용이하고 처리비용이 낮다는 장점을 가지고 있다.^{1~3)} 그 중에서도 바이오필터와 같이 담체(packaging materials) 표면에 부착 성장하는 미생물을 이용해 기상의 VOCs를 처리하는 기술들은 운전이 간편하고 다양한 오염원에 쉽게 적용할 수 있어 많은 연구 및 실용화가 진행되어 왔다. 하지만 바이오필터 기술은 운전이 장기간 지속되는 경우 담체표면에 비활성 생물막이 누적되면서 전체 운전성능이 떨어지는 한계를 가지고 있다.⁴⁾ 또한 담체표면에 축적된 미생물로 인해 생물여과 반응기 내의 공극이 감소되어 압력 손실 증가와 막힘현상(clogging)이 발생하고 VOCs 물질전달속도가 감소하기도 한다.^{5,6)} 이러한 바이오필터의 단점을

[†] Corresponding author

E-mail: songjih@sejong.ac.kr

Tel: 02-3408-3819

Fax: 02-3408-4332

보완하며, 안정적인 장기 운전이 가능한 방안으로 부유성장 미생물을 이용하는 기술들이 새롭게 부각되고 있다.²⁾ 부유성장 미생물을 이용하면 부착성장 바이오필터와 비교하여 VOCs 처리효율을 높게 유지할 수 있으며, 미생물반응기 운전조건(pH, 영양염류 농도, 독성물질축적 등)을 빠르고 안정적으로 조절할 수 있다는 이점도 있다.^{7~9)}

일반적인 미생물반응기의 불안정한 운전특성은 미생물 종류에 기인하는 경우도 많다.^{3,4)} 대부분의 상용화된 VOCs 처리용 바이오필터에는 분류되지 않은 혼합 미생물이 사용되고 있으며, 일반 박테리아가 대다수를 차지한다. 실험실 규모 바이오필터 연구에는 순수 미생물을 사용하는 경우도 있으며, 기체상 톨루엔 제거에 가장 보편적으로 적용되는 박테리아는 *Pseudomonas*와 *Rhodococcus*이다.^{10,11)} 하지만 대부분의 박테리아 적용 바이오 처리기술은 온도나 pH에 대해서 민감하게 반응하고, 갑작스런 유입농도의 변화에 대해 효율적으로 반응하지 못한다. 또한 장기 운전 시에는 제거효율 감소 등의 문제점을 나타나 물리화학적 처리에 비하여 안정적인 운전이 어렵다.⁴⁾ 이런 박테리아의 단점을 보완하고자, 미생물의 유전적 변형이나 담체 설계 변경 등 다양한 시도들이 이루어지고 있다.^{2,3)} 반면, 곰팡이와 같은 균류는 낮은 pH에서도 안정적인 운전이 가능하여 급작스런 환경변화에 적응력이 좋은 장점을 갖고 있으며, 고농도의 VOCs를 처리하는데 있어서 박테리아를 이용한 미생물반응기보다 더 좋은 제거 효율을 보이는 것으로 알려져 있다.^{12~14)} 그러나 곰팡이균의 성장속도를 효과적으로 조절하지 못하는 경우 막힘현상이 더욱 심각하게 발생할 수 있어, 아직까지는 곰팡이를 실제 현장의 바이오필터에 적용하기는 어려운 상태이다.

본 연구에서는 박테리아나 곰팡이를 사용한 미생물반응기의 단점을 극복하기 위해 VOCs 분해능력이 있는 효모(yeast) *Candida tropicalis*를 적용하였다. *C. tropicalis*는 대표적인 알코올 발효균으로, 단백질의 제조와 증금속 제거, 페놀과 액상의 m-cresol의 생물학적 분해 등에도 이용되고 있으며, 문헌에 따르면 낮은 pH와 급격한 기질농도의 변화에도 잘 적응하는 것으로 알려져 있다.^{15,16)} 본 연구는 이런 효모균의 범용성을 이용하여 휘발성유기화합물의 생물학적 처리기술에 적용해 보고자 한다. 또한 고정상 바이오필터 반응기 대신 운전조건의 조절이 용이한 액상 부유성장 반응기를 적용하여 pH 및 영양염류 조건을 비교 검토하였다. 액상 부유성장 반응기의 경우 기·액간 물질전달이 전체 반응속도를 좌우할 수 있으므로 물질전달률을 증가시키기 위해 미생물 배양액에 입상활성탄(GAC)을 첨가하여¹⁷⁾ 미생물반응기를 유동상 형태로 운전하였다.

2. 실험방법

2.1. 적용 균주 배양

본 연구에서 적용한 yeast인 *Candida tropicalis*는 한국미생물보존센터로부터 구입하여 배양하였다. 효모 균주는

YM agar 표면에서 성장시킨 후, 250 mL 크기의 갈색 유리병에 들어있는 50 mL의 멸균 배양액에 접종하고 톨루엔을 기상으로 공급하여 배양하였다. 사용한 배양액은 yeast의 성장에 필요한 각종 영양염류와 pH 완충용액이 포함되어 있다. 영양염류는 Main Nutrient(mg/L) : Na₂HPO₄ 1420, KH₂PO₄ 1360, KNO₃ 3030, (NH₄)₂SO₄ 500, CaCl₂ · 2H₂O 1.5, MgSO₄ · 7H₂O 3.3, and trace metals(mg/L) : FeSO₄ · 7H₂O 0.25, MnCl₂ · 4H₂O 0.18, CuCl₂ · 2H₂O 0.02, ZnSO₄ · 7H₂O 0.04, CaCl₂ · 6H₂O 0.04, NiCl₂ · 6H₂O 0.02, NaMoO₄ · 2H₂O 0.02, H₃BO₄ 0.02로 구성되었다. 톨루엔을 유일 탄소원으로 계대 배양된 효모는 OD(optical density @ 600 nm)가 1.5까지 성장하면 미생물반응기 운전에서 사용하였다.

2.2. 미생물반응기 실험장치

본 실험에서는 yeast와 GAC를 적용한 유동상 미생물반응기를 운전하였으며, Fig. 1은 실험 장치 모식도를 보여준다. 기·액 물질전달과 미생물 생분해가 일어나는 반응기는 내경이 80 mm인 원통형 파이프로 되어있으며, 반응기의 유효부피는 1.3 L가 되도록 제작하였다. 반응기에 유입되는 공기는 공기펌프로 가압되고 HEPA 필터를 거친 후, syringe pump (Model 200, KD Scientific, USA)에 의해 주입되는 톨루엔에 의해 일정한 농도로 오염되도록 하였다. 오염된 공기는 미생물반응기 바닥에 설치된 직경 60 mm의 산기판을 통해 반응기 내부로 유입되고 공기방울 형태로 효모 배양액을 통과해 유동상 미생물반응기 상부로 배출된다. 실험에 사용한 유동상 매체인 입상활성탄(Samchully Activated Carbon Co., Korea)은 석탄계 재질이며, 구입 후 0.6 mm 채로 거르고 건조시켜 사용하였다. GAC 제조사에서 제시한 활성탄 특성은 총전밀도 450 kg/m³, 비표면적 950 m²/g이었다.

2.3. 미생물반응기 운전

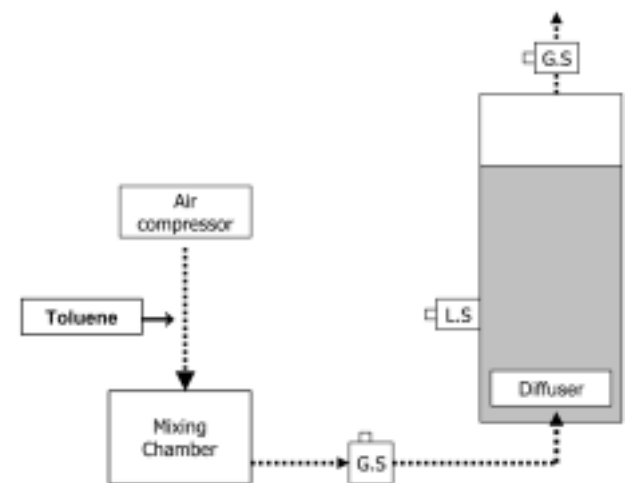


Fig. 1. Schematic diagram of the GAC fluidized bioreactor used in this study.

(G.S : Gas Sampling port, L.S : Liquid Sampling port)

Table 1. Bioreactor operational conditions used in this study

Steps	Description	Duration (day)	Toluene concentration(ppm)	Toluene loading(g/m ³ -hr)	Nutrient solution	GAC (g)
1.	Low toluene loading	8	72±7	16.23	1X , 125 mL/day	30
2.	Medium toluene loading	9	145±9	33.15	1X , 125 mL/day	30
3.	High toluene loading	6	251±10	57.04	1X , 125 mL/day	30
4.	Addition of GAC 30g	5	268±5	60.98	1X , 125 mL/day	60
5.	Nutrient effects	5	265±5	59.29	2X , 250 mL/day	60

운전을 시작하기 전에 미생물반응기에는 효모 배양액 0.1 L와 영양염류 용액 1.2 L 그리고 GAC 30 g을 첨가하였다. 전체 33일의 운전기간에 유입 공기 유량은 1.3 L/min으로 고정하였으며(공탑체류시간 1분), 유입 toluene 기상 농도는 70 ppm(0.26 g/m³, Step-1), 145 ppm(0.55 g/m³, Step-2), 251 ppm(0.95 g/m³, Step-3)으로 순차적으로 증가시켰다. 활성탄 흡착이 반응 효율에 미치는 영향을 평가하기 위하여 운전 시작 후 23일째에는 GAC 30 g을 추가로 투입하여 반응기 내의 전체 GAC 양이 60 g이 되도록 하였다(Step-4). 영양염류 공급과 pH 조절을 위해 Step-1, 2, 3, 4 기간에는 반응기 내부 효모 배양액을 하루에 125 mL씩 영양염류 용액으로 교체하였다. 반응기 내의 영양염류 농도가 톨루엔 분해효율에 미치는 영향을 확인하기 위해, 효모 28일부터는(Step-5) 배양액을 하루에 250 mL씩 배출시키고 2배 진하게 제조한 영양염류 용액으로 교체하였다. 실험기간 동안 톨루엔 유입 농도와 부하량, 매일 교체되는 영양염류 조건, GAC 량 등은 Table 1에 표시되어 있다.

각 운전조건에서 단기간의 유입농도의 변화에 따른 미생물반응기 운전특성을 확인하기 위하여 동적부하변동 실험을 수행하였다. 동적부하변동 실험은 모든 운전조건이 동일한 상태에서 유입 톨루엔 농도를 2시간 동안 상승시킨 후 원래 농도로 낮추는 방식으로 진행하였다. 특히 Step-3과 Step-4 기간에는 유입 톨루엔 농도를 순차적으로 변화시키는 동적부하변동 실험을 실시하여 미생물 반응기의 분해능(elimination capacity, EC)을 측정하였다.

2.4. 분석방법

기체시료는 미생물반응기 유입부와 유출부 2곳에 설치된 septa를 통해 gas-tight syringe (Hamilton, USA)로 0.5 mL씩 채취하였으며, 채취한 즉시 불꽃이온검출기(FID)가 장착된 GC (HP 6890, Agilent, USA)에 주입하여 톨루엔 농도를 측정하였다. GC/FID의 carrier gas로는 헬륨을 사용하였고, GC column으로 capillary column (HP-5, Agilent, USA)을 사용하였으며, 오븐, 주입부, 검출부 온도를 각각 160, 160, 250°C로 하여 운전하였다. GC의 톨루엔 standard는 0~500 ppm 범위의 표준가스 5개를 제조하여 검량선을 작성하였다. 매일 기체시료 분석 직전에 표준가스 1개를 이용하여 GC/FID를 검증하였으며, 검량선에서 ±3% 이내의 결과가 나오는 것을 확인하였다. 미생물반응기에서 미생물 분해 작용으로 발생하는 CO₂ 농도 증가량은 적외선을 이

용한 CO₂ analyzer (LI-COR, USA)를 이용하여 측정하였으며, CO₂ 표준가스를 이용하여 검량하였다.

액상 미생물의 농도를 측정할 수 있는 단백질의 분석은 Bradford 시약(Bio-Rad, USA)을 사용하였다. 농도측정에 앞서 시료 0.8 mL을 Sonic VibraCell (VCX130, Sonic and Materials Inc. USA)을 이용하여 130 W, 20 KHz에서 6분간 미생물의 초음파 분해를 통해 단백질을 추출한 후, 16배 희석한 시료 0.8 mL와 시약 0.2 mL을 혼합한 후 5분간 발색시켜 흡광광도계(Simadzu, Japan)를 이용하여 농도를 분석하였다. 액상 암모니아 농도는 미생물 배양액 시료를 여과하고 인도페놀법 실험기준에 따라 분석하였다. 액상시료 10 mL에 페놀-펜타시아노 니트로실 철산(phenol-Na₂Fe(CN₅)NO · 2H₂O) 용액 5 mL과 차염소산 나트륨 수용액 5 mL을 첨가하고 40분 이상 발색시킨 후 흡광도계 640 nm 파장에서 흡광도를 측정하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유동상 미생물반응기 운전

소수성(hydrophobic)물질인 톨루엔은 기·액간 물질전달율이 낮기 때문에, 공기방울 산기방식의 미생물반응기에서 물질전달율을 증가시키는 매개체로 GAC를 선택하였다. 유동상 반응기 내의 GAC양은 Step-1, 2, 3에서 30 g을 사용하였고, Step-4, 5에서는 30 g을 추가하여 총 60 g을 사용하였다. Fig. 2는 유동상 GAC 미생물반응기의 톨루엔 유입농도와 유출농도, 제거효율을 보여주고 있다. 운전초기

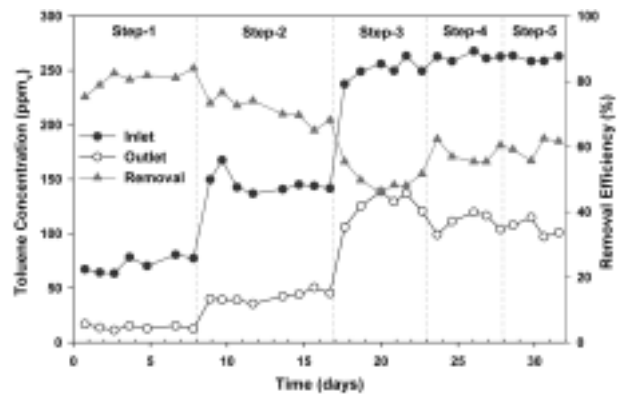


Fig. 2. Changes in toluene concentrations and removal efficiencies in the GAC fluidized bioreactor.

유입농도 70 ppm 수준에서는 81% 정도의 제거효율을 나타내었고, 유입농도가 145 ppm, 251 ppm으로 증가함에 따라, 각각 69%, 48%로 제거 효율이 감소하였다.

바이오필터와 같은 일반적인 충전 담체형 미생물반응기에서는 유입농도가 변화한 후 VOCs 저감효율이 안정화되는데 2-3일의 시간(acclimation period)이 요구되는 것에 반해, 본 연구에서 적용한 유동상 미생물반응기는 운전조건이 변화된 이후 빠르게 정상상태(pseudo-steady-state)에 이르렀다. 이는 운전조건이 변화된 직후에 반응기 내의 GAC에 의해 유입 톨루엔이 일정정도 흡착되어 충격부하가 완화되었으며 또한 기·액간의 물질전달이 촉진되었기 때문이라고 판단된다.

미생물반응기에서 GAC의 영향을 살펴보기 위해 Step-4에서는 30 g의 GAC를 추가로 첨가(총 60 g)하고 유동상 미생물반응기의 톨루엔 제거 특성을 실험하였다. GAC를 추가 투입한 후 톨루엔 제거효율은 48%에서 57%로 증가하였다. 즉, Step-1,2,3에서는 유입농도가 증가함에 따라 기·액간 물질전달의 매개체인 GAC의 흡·탈착량이 한계에 이르러 제거효율이 점차 감소하게 되지만, Step-4에서는 증가된 GAC로 인한 물질전달을 상승으로 제거효율이 다소 증가하는 것으로 판단된다. 그러나 추가적인 GAC 첨가로 인해 톨루엔 제거율이 대폭 상승할 것으로 기대되나, 소폭(약 9%) 상승하는 것으로 확인되어 GAC첨가량과 제거율 상호간의 관계가 선형적으로 증가하지 않았다. GAC의 톨루엔 흡착능과 유입된 톨루엔 양을 단순 물질수지식으로 계산해 보면, 추가된 GAC는 약 1.3시간 만에 흡착 포화되는 것으로 예상된다. 결과적으로 유동상으로 첨가된 활성탄의 톨루엔 흡착제거 능력은 제한될 수밖에 없고, 대부분의 톨루엔 제거 반응은 효모의 생분해에 의존하였다. 따라서 GAC는 주로 농도 조건이 변화된 직후 충격 완화 효과, 기액간의 물질전달을 촉진/매개하는 역할, 그리고 효모가 부착 성장할 수 있는 지지체 역할을 수행하였다고 판단된다.

유동상 미생물반응기에서 발생하는 CO₂ 농도는 Step-1, 2, 3, 4의 정상상태에서 205, 315, 397, 489 ppm으로, 제거되는 톨루엔 양에 비례하여 증가하였다(Fig. 3). 톨루엔이 미생물에 의해 100% 생분해된다고 가정하면(C₇H₈ + 9O₂ → 7CO₂ + 4H₂O), 동일한 온도 및 압력조건에서 톨루엔 1 ppm 분해 당 이론적 CO₂ 발생량은 7 ppm이다. 본 실험에서 실제 발생한 CO₂ 농도와 이론적으로 계산한 CO₂ 농도(반응기에서 제거된 톨루엔 농도 × 7)의 비율은 Step-1, 2, 3, 4에서 각각 46.8, 46.2, 46.5, 46.7%로 매우 일정하였다. 즉 분해된 탄소원의 약 46%는 CO₂ 호흡에, 나머지 54%는 미생물 성장에 사용하였다.

또한 Fig. 3에 제시된 효모 배양액의 단백질 농도 변화를 살펴보면 Step-1, 2, 3 기간 동안 미생물 농도가 일정하게 증가하는 것을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서 적용한 효모(*C. tropicalis*)는 톨루엔 유입농도에 관계없이 일정한 생분해와 성장 특성을 나타내었으며, 미생물 성장량은 유동

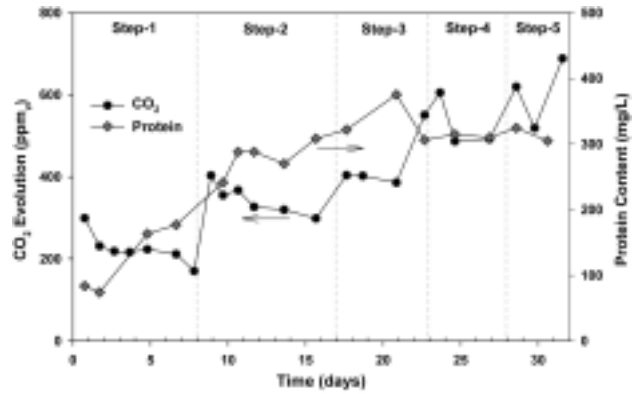


Fig. 3. CO₂ evolution and protein content of the GAC fluidized bioreactor.

상으로 첨가된 GAC 양과는 무관하였다. 단백질량이 Step-3의 평균 334.3 mg/L에서 Step-4, 5의 평균 313.3 mg/L로 조금 감소하여 일정하게 유지되는 것은, 톨루엔 유입농도와 교체시켜주는 영양염류의 양이 일정하게 유지됨에 따라서 미생물의 양도 일정하게 안정화된 것으로 판단된다.

본 연구의 생물반응기에 적용한 유입 부하량 조건에서는 최대 80% 수준의 톨루엔 제거 효율을 나타내었다. 이는 물질전달 매개체로 GAC를 투입하였음에도 불구하고 기·액간의 물질전달율이 전체 반응 효율을 결정하는 변수임을 의미한다. 기체 산기 방식의 생물반응조에서 물질전달은 기포의 크기, 기포 체류시간 또는 수심 등의 영향을 받게 된다.¹⁸⁾ 따라서 물질전달율을 증가시키기 위해서는 고효율 산기관을 사용하여 기포의 크기를 줄이거나, 생물반응기 구조를 변경하거나 기포를 순환시켜 기포 체류시간을 늘리는 방안을 도입할 수 있다. 특히 airlift 반응기 형태를 적용하면 기포 체류시간을 증가시켜 물질전달율을 증가시키고,¹⁹⁾ 궁극적으로는 VOC 처리효율을 향상시킬 수 있을 것으로 예상된다.

3.2. pH 및 영양염류 영향

일반적으로 미생물반응기의 VOCs 처리효율은 pH나 영양염류 농도와 같은 환경조건(micro-environment)에 민감하게 반응하며,⁴⁾ 따라서 본 연구에서는 GAC 유동상 효모 반응기 운전에 따른 pH 변화와 암모늄 이온 농도를 주기적으로 측정하였다(Fig. 4). 앞 절에서 전술한대로 유동상 미생물 반응기 운전에서는 pH 조절과 염류 공급을 위해 매일 125 mL의 반응기 내부 배양액을 유출시키고 새로운 영양염류 용액으로 교체하였다. 그러나 톨루엔 분해 반응이 진행되면서 CO₂ 발생과 산성부산물 축적 등의 이유로 pH가 지속적으로 감소하였다. 초기 6.8에서 시작한 배양액의 pH는 Step-3 조건 마지막 단계에는 약 6.0까지 감소하였다. 대상 효모균의 pH 영향을 조사한 별도의 실험결과 *C. tropicalis*는 pH 4 조건에서도 톨루엔 분해 속도가 낮아지지 않았다. 따라서 본 실험 Step-3에서 경험한 pH 6 수준에서는 효모 *C. tropicalis*의 톨루엔 분해능이 거의

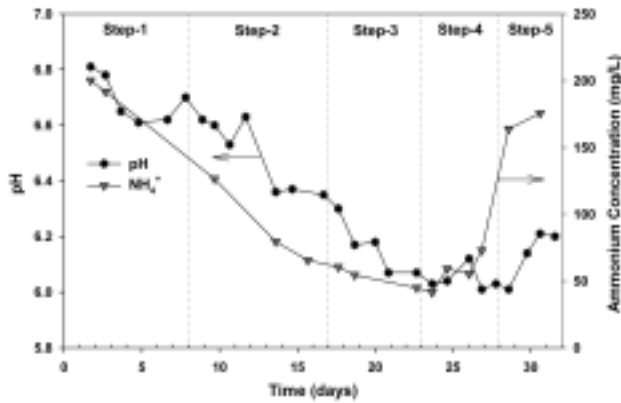


Fig. 4. pH and ammonium ion concentration in the GAC fluidized bioreactor.

변하지 않았으며, 이 기간에 톨루엔 분해효율이나 CO₂ 발생량의 차이가 거의 없었던 점도 효모의 활성도 유지를 간접적으로 증명한다.

유동상 효모 반응기에서는 pH 감소와 유사한 형태로 암모늄 이온 농도가 감소하였으며, 이는 pH 저감의 한 이유가 될 수 있다. 그러나 이 기간 동안 질산염(NO₃⁻) 이온 농도는 큰 변화가 없었다(data not shown). 암모니아성 질소가 감소한 원인으로, 반응기 내의 효모가 성장에 직접 이용할 수 있는 질소원(readily available nitrogen source)을 먼저 사용한 것으로 해석된다.

낮은 pH와 암모니아 질소원 부족 현상이 효모의 톨루엔 제거율에 미치는 영향을 살펴보기 위해, Step-5에서는 반응기 운전 조건은 동일하게 유지한 채로 매일 교체되는 영양염류 용액의 양과 농도를 배로 증가시켰다. 이에 따라 반응기 내의 pH는 조금 상승하였으며, 암모늄 이온 농도도 증가하였다(Fig. 4). 그러나 Fig. 2에 제시된 데로 톨루엔 제거효율은 영양염류 농도나 pH 변화에 따라 큰 차이를 보이지 않았다. 결과적으로 본 실험에서 유지했던 pH와 질소원 농도에서는 효모(*C. tropicalis*)의 활성도가 크게 변화하지 않았으며, 이는 미생물반응기에서 pH나 영양염류 농도에 따라 민감하게 반응하는 박테리아에 비해 효모의 적용 범위가 넓다는 것을 의미한다.

3.3. 동적부하변동

일정한 운전조건에서 미생물반응기의 톨루엔 처리특성과 비교하기 위해, GAC 유동상 미생물반응기에 단기간(2시간)의 충격부하를 주고 톨루엔 처리율과 CO₂ 농도변화, 그리고 충격부하 감쇠 여부를 판단하기 위한 실험을 Step-4 기간에 수행하였다. 초기 250 ppm수준의 톨루엔 유입농도를 500 ppm수준으로 증가시킨 후 2시간을 운전하고, 다시 250 ppm으로 감소시켰다(Fig. 5). 유입농도를 두 배 증가시키면 처리효율이 다소나마 감소할 것으로 예상했으나, 유동상 미생물반응기에서는 GAC의 충격부하 완충(dampening) 효과로 인해 처리효율이 60% 수준에서 일정하게 유지되었다(Fig. 5(a)). 결과적으로 생물반응기에 투입된 GAC

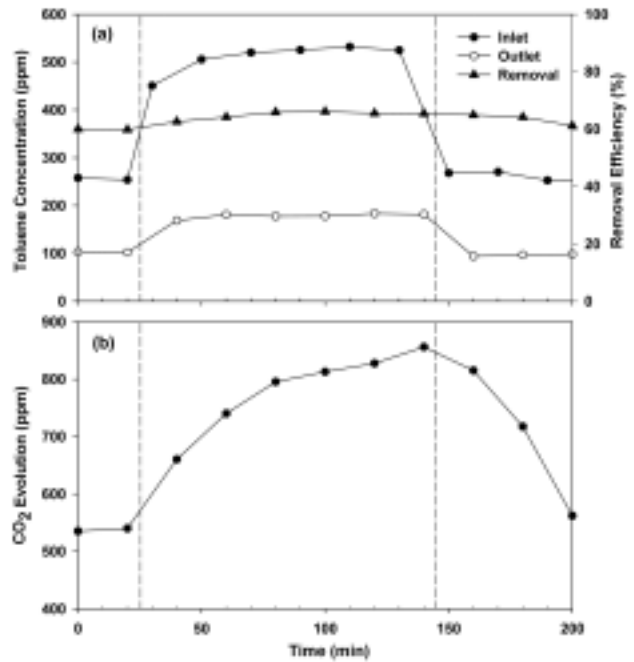


Fig. 5. (a) Changes in toluene concentrations and removal efficiencies, and (b) CO₂ evolution during the transient loading test.

의 주요 역할은 충격부하의 완화이며, VOCs 유출농도가 조업 조건에 따라 급변하는 실제 현장에는 본 연구에서 적용한 GAC 유동상 효모 반응기의 적용 타당성이 높다고 판단된다.

충격부하 실험 기간 동안 효모(*C. tropicalis*)의 활성도 변화와 GAC 흡착 효과를 확인하기 위해 시간에 따른 CO₂ 발생농도를 측정하였으며, Fig. 5(b)에 나타내었다. 톨루엔 유입농도가 급격히 높아진 후에도 CO₂ 발생농도는 완만하게 증가하여 최대 840 ppm을 나타내었으며, 이는 이론적으로 생성 가능한 CO₂ 농도의 38% 수준으로 정상상태에서의 46%에 비해 낮은 수치이다. 이 결과는 충격부하 시에 급격히 증가 공급된 톨루엔의 일부만 효모에 의해 생분해되었으며 톨루엔 일부는 GAC에 흡착되었음을 의미한다. 유입 톨루엔 농도가 원래의 250 ppm으로 낮아진 후에도 CO₂ 발생 농도가 완만하게 감소하였으며, 이는 고농도 시 GAC에 흡착된 톨루엔이 저농도 조건에서 서서히 탈착되어 효모에 의해 분해되었다고 보여진다. 결과적으로 미생물반응기에 첨가된 GAC는 기·액간의 물질전달 매개체로 작용하며, 변동부하 시에는 충격부하 흡수체로 작용하였다.

3.4. 분해능(Elimination Capacity)

일반적으로 미생물반응기의 운전효율을 비교 분석하기 위한 지표로 최대분해능(maximum elimination capacity, ECmax)이 사용된다. 본 연구에서도 유동상 미생물반응기에 톨루엔 유입농도를 단기간 지속적으로 증가시키면서 최대분해능을 측정하였다(Fig. 6). GAC 30 g을 투입한 Step-3 조건

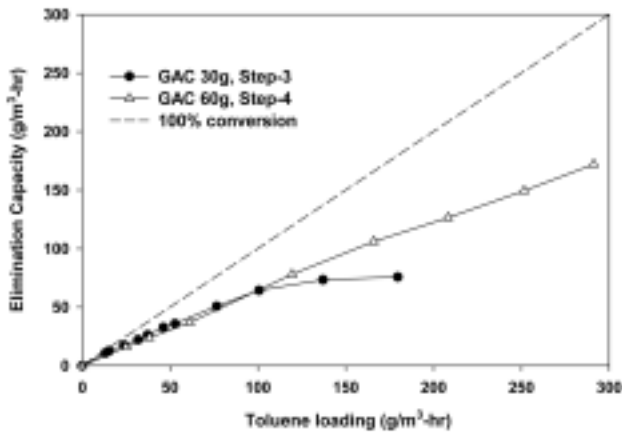


Fig. 6. Toluene elimination capacity curves determined during Step-3 and Step-4 of bioreactor operation.

에서는 톨루엔 유입부하가 $100 \text{ g/m}^3\text{-hr}$ 이상으로 증가하면 분해능이 $80 \text{ g/m}^3\text{-hr}$ 이상 증가하지 않는 것으로 확인되었다. 그러나 GAC 60 g을 적용한 실험결과(Step-4)는 유입부하량이 $291 \text{ g/m}^3\text{-hr}$ 으로 증가함에도 불구하고 분해능이 지속적으로 증가하였으며, 본 실험에서 측정된 최대분해능은 $172 \text{ g/m}^3\text{-hr}$ 이었다. 박테리아 적용 미생물반응기(바이오필터)에서 측정된 최대분해능 값이 일반적으로 $30\sim 60 \text{ g/m}^3\text{-hr}$ 인 것과 비교하면,^{2,3,20} 본 실험의 효모를 적용한 유동상 GAC 미생물반응기의 최대 분해능이 크게 증가하였음을 알 수 있다.

일반적인 미생물반응기의 분해능 곡선을 살펴보면, 낮은 유입농도 조건에서는 유입 부하량이 증가하면서 분해능이 비례하여 증가하지만, 유입농도가 증가하면서 더 이상 분해능이 증가하지 않게 된다.^{1,2} Fig. 6에 제시된 Step-3의 분해능 곡선은 이러한 일반적인 추세를 따르고 있으며, 약 $80 \text{ g/m}^3\text{-hr}$ 에서 효모의 톨루엔 분해가 포화되었음을 알 수 있다. 반면 Step-4 조건에서는 유입 부하량이 증가하여도 분해능이 계속 상승하는 것으로 나타났으며, 유입부하량을 추가로 증가시켰다면 더 높은 분해능을 얻을 수 있었을 것으로 예상된다. 결과적으로 미생물반응기에 투입된 GAC는 물질전달의 매개체이며 충격부하를 완충시켜 미생물 반응의 효율을 향상시키는 효과가 있는 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 생물학적 처리방법으로 균류의 한 종류인 "*Candida tropicalis*"를 이용하여 기체상 toluene의 제거효율을 확인하였고, 연구 결론은 다음과 같다.

물질전달율을 증가시킬 방안으로 GAC를 선택하였고, 부유 yeast 반응기에 GAC를 첨가하여 실험한 결과 물질전달율이 효과적으로 증가하는 것을 확인하였다.

본 연구에서 측정된 유동상 GAC yeast 반응기의 최대분해능은 $172 \text{ g/m}^3\text{-hr}$ 이었으며, 이는 박테리아 적용 미생물반응기에 비해 상당히 높은 성능임을 확인했다.

GAC는 전체적인 물질전달율을 증가시켜 톨루엔 제거효

율에 높여 주고, 미생물반응기에서 높은 흡착능을 나타내어 충격부하를 완화시켜주며 최대분해능을 증가시키는 효과가 있었다.

일반 담체 충전형 바이오필터(packed column biofilter)의 경우 막힘 현상, 압력손실이 고질적인 문제점으로 지적되었으나, 본 연구의 유동상 균주를 이용한 반응기는 과다 성장한 균주의 교체만으로 이러한 문제를 원천적으로 상쇄할 것으로 기대한다.

결과적으로 *C. tropicalis*를 이용한 유동상 GAC yeast 반응기는 경우에 따라 유연한 설계가 가능할 것으로 사료되며, 기존의 생물여과를 이용한 오염물질 처리의 효과적인 대처 방안이 될 것으로 기대한다.

하지만 본 연구에서 사용한 반응기에서는 기포체류시간을 늘리는 것에 한계가 있으므로, 좀 더 높은 물질전달효과를 얻고 기포의 체류시간을 늘리기 위해서는 반응기의 구조변경이 필요할 것으로 판단된다.

사 사

본 연구는 환경부의 "차세대핵심환경기술개발사업(Eco-technopia 21 project)"의 지원을 받아 수행한 과제입니다.

참 고 문 헌

1. Devinny, J. S., Deshusses, M. A., and Webster T. S., "Biofiltration for air pollution control," CRC Lewis Publishers(1999).
2. Kennes, C. and Veiga, M. C., "Bioreactors for waste gas treatment," Kluwer Academic Publishers(2001).
3. Shareefdeen, Z. and Singh, A., "Biotechnology for odor and air pollution control," Springer(2005).
4. Kinney, K. A., Loehr, R. C., and Corsi R. L., "Vapor-phase bioreactors: avoiding problems through better design and operation," *Environ. Prog.*, **18**, 222~230(1999).
5. Xi, J., Hu, H.-Y., and Qian, Y., "Effect of operating conditions on long-term performance of a biofilter treating gaseous toluene: Biomass accumulation and stable-run time estimation," *Biochem. J.*, **31**(2), 165~172(2006).
6. Song, J. and Kinney, K. A., "Effect of Vapor-Phase Bioreactor Operation on Biomass Accumulation, Distribution, and Activity," *Biotechnol. Bioeng.*, **68**, 508~516(2000).
7. Ensley, B. D. and Kurisko, P. R., "A gas lift bioreactor for removal of contaminants from the vapor phase," *Appl. Environ. Microbiol.*, **60**(1), 285~290(1994).
8. Lee, S. B., Strand, S. E., and Stensel, H. D., "Sustained Degradation of Trichloroethylene in a Suspended Growth Gas Treatment Reactor by an Actinomycetes Enrichment," *Environ. Sci. Technol.*, **34**(15), 3261~3268(2000).
9. Neal, A. B. and Loehr, R. C. "Use of biofilters and suspended-growth reactors to treat VOCs," *Waste Manage.*,

- 20(1), 59~68(2000).
10. Shim, H. and Yang, S.-T., "Biodegradation of benzene, toluene, ethylbenzene, and o-xylene by a coculture of *Pseudomonas putida* and *Pseudomonas fluorescens* immobilized in a fibrous-bed bioreactor," *J. Biotechnol.*, **67**(2-3), 99~112(1999).
 11. Jung, I.-G. and Park, C.-H., "Characteristics of *Rhodococcus pyridinovorans* PYJ-1 for the biodegradation of benzene, toluene, m-xylene (BTX), and their mixtures," *J. Biosci. Bioeng.*, **97**(6), 429~431(2004).
 12. van Groenestijn, J. W., van Heiningen, W. N. M., and Kraakman, N. J. R., "Biofilters based on the action of fungi," *Water Sci. Technol.*, **44**(9), 227~232(2001).
 13. van Groenestijn, J. W. and Liu, J. X., "Removal of alpha-pinene from gases using biofilters containing fungi," *Atmos. Environ.*, **36**(35), 5501~5508(2002).
 14. Woertz J. R., Kinney K. A., and McIntosh N. D. P. "Removal of toluene in a vapor-phase bioreactor containing a strain of the dimorphic black yeast *Exophiala lecanii-corni*," *Biotechnol. Bioeng.*, **75**(5), 550~558(2001).
 15. Yan, J., Jianping, W., Hongmei, L., Suliang, Y., and Zongding, H., "The biodegradation of phenol at high initial concentration by the yeast *Candida tropicalis*," *Biochem. Eng. J.*, **24**(3), 243~247(2005).
 16. Yan, J., Jianping, W., Jing, B., Daoquan, W., and Zongding, H., "Phenol biodegradation by the yeast *Candida tropicalis* in the presence of m-cresol," *Biochem. Eng. J.*, **29**(3), 227~234(2006).
 17. Abumaizar, R. J., Kocher, W., and Smith, E. H., "Biofiltration of BTEX contaminated air streams using compost-activated carbon filter media," *J. Hazard. Mat.*, **60**(2), 111~126(1998).
 18. Bordel, S., Munoz, R., and Diaz, L. F., "Mechanistic model for evaluating the performance of suspended growth bioreactors for the off-gas treatment of VOCs," *Biochem. Eng. J.*, **38**(3), 395~405(2008).
 19. 류회욱, 장용근, 김상돈, "Airlift 생물반응기," 한국생물공학회지, **9**(4), 347~364(1994).
 20. 홍성호, 이충식, 이제근, "제올라이트/폴리에틸렌 복합 담체를 이용한 biotrickling filter에서 톨루엔 제거 특성," 대한환경공학회지, **27**(6), 573~580(2005).